

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 5月 17日

REC'D 23 MAY 2003

出願番号

Application Number:

特願2002-142564

WIPO PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-142564]

出願人

Applicant(s):

科学技術振興事業団
日本ゼオン株式会社
凸版印刷株式会社
緒方工業株式会社
株式会社熊防メタル

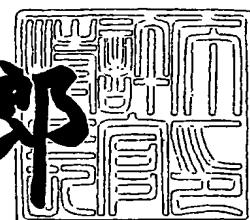
BEST AVAILABLE COPY

- PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033892

【書類名】 特許願

【整理番号】 KPAT040F09

【提出日】 平成14年 5月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 3/38
H05K 3/46

【発明の名称】 多層回路構造の形成方法及び多層回路構造を有する基体

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 脇坂 康尋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都台東区1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

【氏名】 古屋 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 熊本県熊本市上熊本2-9-9 緒方工業株式会社内

【氏名】 安田 敬一郎

【発明者】

【住所又は居所】 熊本県熊本市長嶺西1丁目4番15号 株式会社熊防メタル内

【氏名】 馬場 知幸

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003193

【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 598062952

【氏名又は名称】 緒方工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 501080321

【氏名又は名称】 株式会社熊防メタル

【代理人】

【識別番号】 100105337

【弁理士】

【氏名又は名称】 真鍋 潔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 075097

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層回路構造の形成方法及び多層回路構造を有する基体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層基板の最外層に、絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物膜を形成した後、前記硬化性組成物膜表面に、金属に配位可能な構造を有する化合物を接触させ、次いで、該硬化性組成物膜を硬化させて電気絶縁層を形成したのち、前記電気絶縁層の表面に親水化処理を行い、次いで、前記電気絶縁層の表面にエチレンジアミン四酢酸-銅錯体を用いて金属薄膜層を形成したのち、前記金属薄膜層を含む導電体回路層を形成する工程を有することを特徴とする多層回路構造の形成方法。

【請求項2】 上記親水化処理工程が、65g／リットル以上150g／リットル以下の過マンガン酸カリウム及び0.75規定以上1.5規定以下の水酸化アルカリからなる混合溶液と前記電気絶縁層とを接触させて電気絶縁層を表面処理する工程であることを特徴とする請求項1記載の多層回路構造の形成方法。

【請求項3】 上記内層基板の最外層に形成された絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物膜を、絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物のフィルム状又はシート状成形体のいずれかを前記内層基板に重ね合わせて形成するか、或いは、前記絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物を溶剤に溶解して得たワニスを前記内層基板表面に塗布したのち乾燥して形成するかのいずれかの方法で形成したことを特徴とする請求項1または2に記載の多層回路構造の形成方法。

【請求項4】 上記導電体回路層を形成する工程の後に、前記導電体回路層を形成した内層基板を加熱する工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の多層回路構造の形成方法。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の多層回路構造の形成方法によって製造された多層回路構造を有することを特徴とする多層回路構造を有する基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は多層回路構造の形成方法及び多層回路構造を有する基体に関するもので、より詳しくは、配線パターン密着性に優れ、かつ平滑な電気絶縁層上に導電体回路層を形成するための処理工程に特徴のある多層回路構造の形成方法及び多層回路構造を有する基体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板にも、より高密度化が要請されるようになってきている。

この様な回路基板の高密度化の要請に応えるためには、回路基板を多層化するのが一般的である。

【0003】

多層回路基板は、通常、最外層に導電体回路層が形成された内層基板の表面に、電気絶縁層を積層し、当該電気絶縁層の上に新たな導電体回路層を形成することによって得られ、さらに必要に応じて電気絶縁層と導電体回路とを数段積層することもできる。

【0004】

この様な多層回路基板においては、多層回路基板の寿命を確保するため、電気絶縁層と、その上に形成する導電体回路パターンとの密着性、即ち、パターン密着性が重要となっている。

【0005】

そこで、この様なパターン密着性を得る方法として、電気絶縁層を粗化する各種の方法（必要ならば、特開平11-23649号公報、特開平11-286562号公報、特許第2877110号公報参照）が広く採用されているので、ここで、図5及び図6を参照して、その一例を説明する。

【0006】

図5 (a) 参照

例えば、表面に銅回路（図示を省略）を設けた両面銅張積層板31上にエポキシ樹脂層32をラミネートしたのち、紫外レーザ光を照射して両面銅張積層板3

1に設けた銅回路に接続するためのピアホール（図示を省略）を形成する。

【0007】

図5 (b) 参照

次いで、NaOHと界面活性剤を主成分とした溶液中に浸漬してエポキシ樹脂層32を膨潤処理する。

この膨潤処理によって、エポキシ樹脂層32の表面に膨潤層が形成される。

【0008】

図5 (c) 参照

次いで、KMnO₄とNaOHの混合溶液からなる酸化性溶液であるデスマニア処理溶液中に両面銅張積層板31を浸漬することによって、ピアホール内部のレーザ加工において発生した残渣を除去するとともに、エポキシ樹脂層32の表面に微細な凹凸を形成する。

【0009】

次いで、両面銅張積層板31を水洗処理したのち、ヒドラジンを含む中和溶液中に両面銅張積層板31を浸漬して中和処理し、次いで、再び、両面銅張積層板31を水洗処理したのち、脱脂溶液中に両面銅張積層板31を浸漬して脱脂処理を行う。

【0010】

図5 (d) 参照

次いで、両面銅張積層板31を水洗処理したのち、プリディップ液中に浸漬して、次工程のキャタリスト工程におけるキャタリスト液とのなじみを改善し、次いで、両面銅張積層板31を水洗処理したのち、キャタリスト液中に浸漬して、銅回路、エポキシ樹脂層32、及び、膨潤層33の露出表面に、SnとPdのコロイド物質[(Pd)_m(Sn)_n(Cl)₁]⁻35を析出させる。

【0011】

図6 (e) 参照

次いで、両面銅張積層31板を水洗処理したのち、アクセレーター液中に浸漬してコロイド物質中のSnを離脱させて、銅回路、エポキシ樹脂層32、及び、膨潤層33の露出表面に、Pd触媒36のみを付着させる。

【0012】

図6 (f) 参照

次いで、両面銅張積層板31を水洗処理したのち、硫酸銅を主成分とする硫酸銅系の無電解銅めっき液を用いて無電解銅めっき処理を施すことによって、銅回路、エポキシ樹脂層32、及び、膨潤層33の露出表面に無電解銅めっき層37からなるめっきシード層を形成する。

【0013】

図6 (g) 参照

次いで、無電解銅めっき層37を形成した両面銅張積層板31に電解銅めっき処理を施すことによって露出するめっきシード層上に電解銅めっき層38を形成するとともにピアホールを埋め込み、次いで、電解銅めっき層38及び無電解銅めっき層37を所定パターンにエッチングすることによって銅配線を形成する。この工程を必要とする回数繰り返すことによって、多層回路基板が完成する。

【0014】

また、密着性を改良する他の手段としては、粗化後の電気絶縁層上に、ゴムや樹脂などの高分子成分を含有する無電解めっき用接着剤を塗布することも検討されている（必要ならば、特開2001-192844号公報、特開2001-123137号公報、特開平11-4069号公報等参照）。

【0015】

さらに、本出願人等は、樹脂層としてポリイミドを用いると共に、ポリイミドの開環残基に金属イオンを吸着・還元することによって、実用上必要とされている密着強度0.6kgf/cm²を達成している（必要ならば、熊本県地域結集型共同研究「超精密半導体計測技術開発」第2回技術シンポジウム、2001参照）。

【0016】

しかしながら、こうした電気絶縁層が形成された後の処理によっては、温度や温度の変化のある場合に十分なパターン密着性が必ずしも得られず、回路基板の寿命を短くすることや、粗化面の表面粗さが小さくなると密着性が低く、信頼性が低下したりすることがあった。

【0017】

また、上述のような粗化した電気絶縁層上に形成した導電体層をエッティング液により導電体回路を形成する場合、導電体回路の間隔の広狭によりエッティング液の入り込みやすさが異なるため導電体回路の加工精度が悪くなるという問題があるので、この事情を図7を参照して説明する。

【0018】

図7 (a) 参照

粗化処理した樹脂層41上に無電解めっき法により無電解銅めっき層42を形成したのち、めっきレジストパターン43を利用して電解めっき法によって電解銅めっき層44を形成する。

【0019】

図7 (b) 参照

次いで、めっきレジストパターン43を除去したのち、露出する無電解銅めっき層42を除去して、電解銅めっき層44／無電解銅めっき層42からなる配線45～47を形成するとともに、各配線45～47を電気的に分離する。

【0020】

図7 (c) 参照

しかし、配線45、46の相互間隔が狭い所ではエッティング液の流れがスムーズではなく、エッティングレートが低下するため、露出する無電解銅めっき層42を完全に除去して各配線45、46を電気的に分離するためにはエッティング時間を長くする必要がある。

特に、樹脂層41の表面を粗化しているので、無電解銅めっき層42の厚さは凹部を埋め込んだ部分では3～8μmになり、この3～8μmの無電解銅めっき層42を除去するためにエッティング時間が長くなる。

【0021】

そうすると、配線46、47の相互間隔が広い所ではエッティング液の流れがスムーズになるのでエッティングレートが高くなり、配線47が過剰エッティングされて、パターン形状が劣化して加工精度が低下することになる。

【0022】

さらには、密着性改善するために電気絶縁層の表面を粗化した場合、形成された導電体回路層が非平坦になるので、導電体回路の電気信号伝送特性はG H z以上の高周波領域においては表皮効果の影響により悪化するという問題がある。

因に、1 G H zの場合には、導体層の表面から2 μ m程度の厚さに集中するため、表面の凹凸が大きいと実効的伝送路長が長くなり、電気信号伝送特性が悪化することになる。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】

この様な問題を改善するために、本発明者一人は、樹脂層の表面を粗化することなく配線を形成する際に、密着性の低下の問題を改善するために樹脂層の表面に金属に配位可能な化合物を含有する層を形成することで、密着性を確保できることを見いだしている（必要ならば、特願2001-268847号参照）。

【0024】

そこで、今回、本発明者等は、この方法におけるめっき条件に着目し、密着性の指標の一つであるピール強度を向上させるための検討を行った。

【0025】

【課題を解決するための手段】

図1は、本発明の原理的構成を示すフロー図であり、ここで、図1を参照して本発明における課題を解決するための手段を説明する。

図1参照

(1) 本発明は、多層回路構造の形成方法において、内層基板の最外層に、絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物膜を形成した（工程A）後、前記硬化性組成物膜表面に、金属に配位可能な構造を有する化合物を接触させ（工程B）、次いで、当該硬化性組成物膜を硬化させて電気絶縁層を形成した（工程C）後、得られた電気絶縁層の表面に親水化処理を行い（工程D）、次いで、前記電気絶縁層の表面にエチレンジアミン四酢酸-銅錯体を用いて金属薄膜層を形成した（工程F）のち、前記金属薄膜層を含む導電体回路層を形成する（工程G）各工程有することを特徴とする。

【0026】

この様に、本発明者らは、平滑な電気絶縁層上により高いパターン密着性を保持する多層回路基板を得るべく鋭意研究をした結果、電気絶縁層を形成する際、特定の錯体を用いて金属薄膜を形成し、その上にめっきを成長させて導電体回路層を形成することにより、上記目的が達成されることを見いだし、本発明を完成するに到った。

なお、この場合の内層基板としては、プリント回路基板が典型的なものであるが、Siウェハ等の半導体基板でも良い。

【0027】

なお、工程Fに先立って、触媒付与工程（工程E）が伴うが、この触媒付与工程においては、アルカリ錯体構造の触媒を用いることが望ましい。

【0028】

(2) また、本発明は、上記(1)において、親水化処理（工程D）が、65g／リットル以上150g／リットル以下の過マンガン酸カリウム及び0.75規定以上1.5規定以下の水酸化アルカリからなる混合溶液と電気絶縁層とを接触させて電気絶縁層を表面処理することを特徴とする。

【0029】

この様に、弱境界層を除去する親水化処理は、上述の組成の高濃度溶液を用いて行なうことが望ましく、特に、短時間処理が望ましい。

【0030】

(3) また、本発明は、上記(1)または(2)において、内層基板の最外層に形成された絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物膜を、絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物のフィルム状又はシート状成形体のいずれかを内層基板に重ね合わせて形成するか、或いは、絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物を溶剤に溶解して得たワニスを内層基板表面に塗布、乾燥して形成するかのいずれかの方法で形成したことを特徴とする。

【0031】

(4) また、本発明は、上記(1)乃至(3)のいずれかにおいて、導電体回路層を形成した（工程G）後に、加熱する工程（工程H）を有することを特徴とする。

【0032】

この様に、導電体回路層を形成した後に、加熱することによって、密着強度を増すことができる。

これは、化学結合が促進するとともに、残留応力が開放されるためと考えられる。

【0033】

(5) また、本発明は、多層回路構造を有する基体において、上記(1)乃至(4)のいずれかの多層回路構造の形成方法によって製造された多層回路構造を有することを特徴とする。

この場合、内層基板がプリント配線基板であれば、「基体」は多層回路基板となり、また、内層基板が半導体基板であれば、「基体」は半導体集積回路装置となる。

【0034】

【発明の実施の形態】

ここで、図2及び図3を参照して、本発明の実施の形態の好適な手順を説明する。

図2 (a) 参照

(工程A)

まず、表面に導電性金属からなる導電体回路が形成された基板であるプリント配線基板等の内層基板11上に、電気的絶縁層を形成するために硬化性組成物膜12を形成する。

なお、この場合の内層基板11となるプリント配線基板の厚さは、例えば、 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ mm}$ 、好ましくは $60\text{ }\mu\text{m} \sim 1.6\text{ mm}$ 、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ であり、ここでは、 1 mm とする。

【0035】

また、この場合の硬化性組成物膜12は、電気絶縁性を有する絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物の膜である。

絶縁性重合体としては、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、脂環式オレフィン重合体、芳香

族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体、液晶ポリマー、ポリイミドなどが挙げられる。

これらの中でも、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体又はポリイミドが好ましく、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体が特に好ましく、さらに、脂環式オレフィン重合体がとりわけ好ましい。

【0036】

この様な脂環式オレフィン重合体としては、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エンなどのノルボルネン系单量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系单量体の付加重合体、ノルボルネン系单量体とビニル化合物との付加重合体、单環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。

これらの中でも、ノルボルネン系单量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系单量体の付加重合体、ノルボルネン系单量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特に、ノルボルネン系单量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。

【0037】

これらの重合体は、カルボン酸又はカルボン酸無水物化合物をグラフト変性して結合させたカルボキシル基又はカルボン酸無水物残基を有するものであるのが好ましい。

【0038】

また、硬化剤としては、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等、一般的なものを用いることができ、特に、ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテルのようなグリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物など多価エポキシ化合物が好ましい。

【0039】

また、硬化反応を促進させるために、例えば硬化剤として多価エポキシ化合物

用いた場合には、第3級アミン系化合物や三弗化ホウ素錯化合物などの硬化促進剤や硬化助剤を使用することが好適である。

【0040】

また、本発明に係る硬化性組成物には、所望に応じて、難燃剤、軟質重合体、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、帶電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、充填剤、紫外線吸収剤などをその他の成分として添加しても良い。

【0041】

このような硬化性組成物膜12を内層基板11の最外層に形成する方法は、特に制限されるものではなく、例えば、

- ①上述してきた硬化性組成物のフィルム状又はシート状成形物を内層基板に重ね合わせる方法、又は、
- ②硬化性組成物を溶剤に溶解して得たワニスを、内層基板表面に塗布、乾燥する方法

などが挙げられるが、平滑な面が得られやすく、多層化が容易な点から①の方法により行うのが好ましい。

【0042】

この様な硬化性組成物のフィルム状又はシート状成形物は、通常、溶液キャスト法や溶融キャスト法などにより成形されたものであり、その厚みは、通常0.1～150μm、好ましくは0.5～100μm、より好ましくは1.0～80μmである。

【0043】

本発明においては、操作性の観点から、フィルム状の成形物の片面に支持体が張り合わせられている支持体付きドライフィルムとして用いるのが好ましく、支持体付きドライフィルムは、例えば、硬化性組成物を構成する各成分と、キシレンなどの炭化水素系溶剤やシクロペンタノンなどのケトン系溶剤のような有機溶媒などを混合して得られたワニスを、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの熱可塑性樹脂フィルムや銅箔などの金属箔からなる、厚み1μm～150μmの支持体に、常法に従って塗布した後に、20～300℃、30秒～1時間程度の

加熱条件下で、有機溶剤を乾燥除去して得られる。

【0044】

また、このような成形物を内層基板11に重ね合わせる方法は特に制限されないが、通常、加熱及び加圧条件下で重ね合わせる。

加熱及び加圧の方法は、加圧ラミネータ装置、真空ラミネータ装置、真空プレス装置、ロールラミネータ装置などの加圧機を用いた、加熱圧着（ラミネーション）が一般的である。

【0045】

また、加熱及び加圧は、配線埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑える観点から、減圧環境で行うのが好ましい。

加圧機を用いた加熱及び加圧は、通常、プレス板を介して行われ、加熱及び加圧時のプレス板の温度は、通常30～250℃、好ましくは70～200℃、圧着力は、通常10kPa～20MPa、好ましくは100kPa～10MPa、圧着時間は、通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間である。

【0046】

また、加熱及び加圧を、減圧環境で行う場合、通常100kPa～1Pa、好ましくは40kPa～10Paに雰囲気を減圧する。

【0047】

図2 (b) 参照

(工程B)

このようにして硬化性組成物膜12を形成した後、支持体付きドライフィルムなどの支持体を有する成形物を用いた場合には、前記支持体を剥がした後に、膜表面に金属に配位可能な構造を有する化合物を接触させ、硬化性組成物膜12の表面に配位能含有化合物含浸層14を形成する。

【0048】

本発明において、金属に配位可能な構造を有する化合物、即ち、配位能含有化合物は、非共有電子対を有する化合物であり、電気絶縁層との密着性の観点から、窒素原子を含有する複素環化合物が好ましい。

【0049】

この様な窒素原子を含有する複素環化合物としては、1-(2-アミノエチル)-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；1,3-ジメチル-4-カルボキシメチルピラゾールなどのピラゾール類；1-アミノ-2-メルカプト-1,2,4-トリアゾールなどのトリアゾール類；2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-S-トリアジンなどのトリアジン類；が挙げられる。

これらの化合物は、アミノ基、チオール基、カルボキシル基を有していても良い。

【0050】

こうした配位能含有化合物と、硬化性組成物膜表面とを接触させる方法は特に制限されない。

具体例としては、配位能含有化合物を水又は有機溶媒に溶かして溶液にした後、この配位能含有化合物溶液13中に硬化性組成物膜12が形成された内層基板11を浸漬するディップ法や、この配位能含有化合物溶液13を成形体が重ね合わされた内層基板11の硬化性組成物膜12の表面にスプレー等で塗布するスプレー法などが挙げられ、接触操作は、1回でも2回以上を繰り返し行っても良い。

【0051】

また、接触に際しての温度は、配位能含有化合物やその溶液の沸点、融点、操作性や生産性などを考慮して任意に選択することができるが、通常10～100℃、好ましくは15～65℃で行う。

接触時間は、成形体表面に付着させたい配位能含有化合物量やその溶液の濃度、生産性などに応じて任意に選択することができるが、通常0.1～360分、好ましくは0.1～60分である。

【0052】

この後、過剰な配位能含有化合物を除去する目的で、窒素などの不活性ガスを吹きかける方法やオーブン中で乾燥させる方法、水洗した後過熱して乾燥させることができる。

【0053】

また、配位能含有化合物を溶解するのに用いる溶媒は、硬化性組成物膜が容易

に溶解されず、配位能含有化合物が溶解するものを選択すれば良く、例えば、水；テトラヒドロフランなどのエーテル類、エタノールやイソプロパノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ類など極性溶媒が挙げられる。

【0054】

この場合の配位能含有化合物溶液13中の配位能含有化合物濃度は、特に制限されないが、配位能含有化合物が、本工程での操作性の観点から、通常0.001～70重量%、好ましくは0.01～50重量%である。

【0055】

図2(c) 参照

(工程C)

次いで、上述のようにして形成された硬化性組成物膜12を硬化し、電気絶縁層15を形成する方法は、硬化剤の種類により適宜選択すれば良く、通常30～400℃、好ましくは70～300℃、より好ましくは100～200℃であり、硬化時間は、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間加熱することにより行う。

この場合の加熱の方法は特に制限されず、例えばオーブンなどを用いて行えば良い。

この工程Cにおいて、金属に配位可能な化合物を含有する層16は内部に形成され、表面に低分子成分からなる弱境界層17が形成されると考えられる。

【0056】

なお、多層回路基板を形成する場合、内層基板11にある導電体回路層と後述する工程Gにおいて形成される導電体回路層とを接続するため、金属薄膜層を形成する前に、電気絶縁層15にピアホール形成用の開口を形成する。

このピアホール形成用の開口を形成する方法は特に制限されず、例えば、ドリル、レーザー、プラズマエッティング等の物理的処理等によって行えば良い。

【0057】

図2(d) 参照

(工程D)

次いで、所定濃度の過マンガン酸カリウムと所定濃度の水酸化アルカリとからなる混合溶液、即ち、親水処理液18と電気絶縁層15の表面とを接触させる工程を行なう。

この工程Dで、電気絶縁層15の表面に形成された弱境界層17が除去されるものと考えられる。

【0058】

この工程Dにおける過マンガン酸カリウムと水酸化アルカリの混合溶液は、過マンガン酸カリウムと水酸化アルカリとを水に溶解して、下記の濃度に調整することにより得られる。

【0059】

例えば、過マンガン酸カリウムの濃度は、通常65g/リットル以上150g/リットル以下、好ましくは70g/リットル以上100g/リットル以下である。

また、水酸化アルカリの濃度は、通常0.75規定以上1.5規定以下、好ましくは0.95規定以上1.2規定以下であり、従来より高濃度であることが望ましく、これらの濃度範囲であれば、良好な密着性が得られる。

なお、水酸化アルカリは、アルカリ金属の水酸化物であり、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが好適に用いられる。

【0060】

過マンガン酸カリウムと水酸化アルカリとの混合溶液からなる親水処理液18と、電気絶縁層15とを接触させる方法は特に制限されず、例えば、工程Bで示した方法と同様の方法が挙げられる。

もちろん、工程Bと工程Dの方法は同じであっても異なっていても良い。

【0061】

また、過マンガン酸カリウムと水酸化アルカリとを含有する水溶液と、電気絶縁層15とを接触させる時間は、通常0.5分～10分、好ましくは1分～7分で、従来より短時間であることが望ましく、また、温度は、水溶液の温度で70℃～90℃、好ましくは75℃～85℃である。

【0062】

また、この処理の後、硫酸ヒドロキシルアミンと硫酸との混合酸性溶液などを基板に接触させて、中和還元処理をするのが好ましく、更にその後、水洗などを行うのが好ましい。

【0063】

このようにして過マンガン酸カリウムと水酸化アルカリとの混合溶液と電気絶縁層を接触させた後、電気絶縁層を、例えば、工程Bで例示したのと同様の方法により乾燥させても良い。

【0064】

通常、無電解めっきの前に、めっき触媒の付与や触媒の活性化といった処理を行う。めっき触媒は無電解めっき液中にてめっきの析出をさせる作用のある還元触媒となる金属化合物である。金属としては、Pd、Pt、Au、Ag、Ir、Os、Ru、Sn、Zn、Co等が挙げられる。

【0065】

密着性を高めるためには、金属化合物として、還元によって金属の生成が可能な有機金属錯体や金属塩を用いるのが好ましく、具体的にはPdアミン錯体や硫酸パラジウム、塩化パラジウム等が挙げられる。

【0066】

触媒付与と触媒の活性化の方法としては、金属化合物を、水又はアルコール若しくはクロロホルム等の有機溶媒に0.001~10重量%の濃度で溶解した液に浸漬して、めっき触媒を付与した後、金属を還元して触媒を活性化する方法等が挙げられる。

なお、この液に必要に応じて、酸、アルカリ、錯化剤、還元剤等を含有しても良い。

【0067】

図3 (e) 参照

(工程E)

次いで、このようにして得られた電気絶縁層15に、アルカリ錯体構造のPd触媒であるPd-アミン錯体触媒19を吸着させる。

【0068】

図3 (f) 参照

次いで、Pd-アミン錯体触媒19を還元処理して、還元めっき触媒20を形成する。

【0069】

図3 (g) 参照

(工程F)

次いで、エチレンジアミン四酢酸-銅錯体(EDTA-Cu)を含有するEDTA含有めっき液21を用いた無電解めっき法を用いてめっきシード層となる無電解銅めっき層22を形成する。

【0070】

この無電解銅めっき層22を形成するために用いるEDTA-Cuは、0.03~0.05mol/LのCu、当該Cuの1.0~2.5倍mol濃度のEDTA、0.01~0.03mol/Lのホルマリンを基本組成とする溶液からなり、pH調整を0.3~0.6規定、好ましくは0.4~0.5規定の水酸化アルカリにて調整された溶液である。

また、その他添加剤として、 α , α' -ビピリジルなどの安定剤、またはポリエチレングリコール、グリシンなどの皮膜改良剤を含むことが望ましい。

【0071】

金属薄膜層を形成する条件は、無電解めっき液の温度は50~70°Cの間であり、めっき厚みは0.1μmから20μm、好ましくは0.3μmから10μmの範囲から適宜選択されるものである。

【0072】

図3 (h) 参照

(工程G)

次いで、工程Eにおいて形成された無電解銅めっき層22上に、例えば、常法に従ってめっきレジスト(図示を省略)を形成させ、更にその上に電解めっき等の湿式めっきにより電解銅めっき層23成長させ、次いで、めっきレジストを除去し、更に、露出する無電解銅めっき層22をエッチングにより除去して導電体回路層(図示を省略)を形成する。

この導電体回路層は、無電解銅めっき層22と、その上に成膜した電解銅めっき層23とから構成されることになる。

【0073】

(工程H)

次いで、本発明においては、導電体回路層の密着性を高めるため、無電解銅めっき層22が形成された内層基板11や、無電解銅めっき層22上に導電体回路層が形成された内層基板11を、例えば、オーブンや、熱風乾燥炉などを用い、加熱することができる。

温度条件は、電気絶縁層15のガラス転位温度近傍が望ましく、通常50～350℃、好ましくは80～250℃である。

【0074】

こうして得られる多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。

特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピューターや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

【0075】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明の具体的構成を説明するが、その前に、本実施例において行った評価方法を説明する。

なお、各実施例中、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

①分子量 (M_w、M_n) :

トルエンを溶剤とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算値として測定した。

②水素化率及び(無水)マレイン酸残基含有率:

水素添加前の重合体中の、不飽和結合のモル数に対する水素添加率(水素添加率)及び重合体中の総モノマー単位数に対する(無水)マレイン酸残基のモル数の割合(カルボキシル基含有率)は¹H-NMRスペクトルにより測定した。

③ガラス移転温度 (T_g) :

示差走査熱量法 (DSC法) により測定した。

④めっき密着性の評価 :

電解めっきを施し厚さ 18 μm の電解銅めっき膜を形成した後、170°C 30 分の加熱処理された導電体回路の密着性の評価を JIS 規格 (JIS C 64 81) に定める銅はくの引きはがし強さに準じて 90 度ピール強度試験にて評価した。

⑤表面粗さの評価 :

原子間力顕微鏡 (Nanoscope 3a: Digital Instrument 製商品名) にて Si 単結晶短冊型カンチレバー (バネ定数 = 20 N/m、長さ 125 μm) を使用し大気中タッピングモードで表面平均粗さ Ra を測定して評価した。

【0076】

以上の事項を前提として、以下において、具体的実施例及び比較例を説明する。

(実施例 1)

まず、硬化性組成物としては、8-エチル-テトラシクロ [4.4.0.1², 5.1^{7,10}] ドデカ-3-エンの開環重合体を水素添加し、さらに無水マレイン酸変性して得られた変性水素化重合体 (Mn = 33, 200, Mw = 68, 300, T_g = 170°C、マレイン酸残基含有率 = 25 モル%) 100 部、ピスフェノール A ピス (プロピレングリコールグリシジルエーテル) エーテル 40 部、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ピス (α, α-ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール 5 部及び 1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール 0.1 部を、キシレン 215 部及びシクロペンタノン 54 部からなる混合溶剤に溶解させてワニスを得た。

【0077】

次いで、当該ワニスを、ダイコーラーを用いて、300 mm 角の厚さ 40 μm のポリエチレンナフタレートフィルムからなるキャリアフィルム上に塗工し、その後、窒素オーブン中で、例えば、120°C で 10 分間乾燥し、樹脂厚み 40 μ

mのキャリアフィルム付きドライフィルムを得た。

【0078】

一方、2-ジ-*n*-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-*S*-トリアジンの0.1%イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に配線幅及び配線間距離が50μm、導体厚みが18μmで表面がマイクロエッチング処理された内層回路を形成された厚さ0.8mmの両面銅張り基板（ガラスフィラー及びハロゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスをガラスクロスに含浸させて得られたコア材）を25℃で1分間浸漬し、次いで90℃で15分間、窒素置換されたオープン中で乾燥させてプライマー層を形成させて、内層基板を得た。

【0079】

次いで、この内層基板上に、上述のキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。

これを、耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネータを用いて、200Paに減圧して、温度125℃、圧力0.5MPaで60秒間加熱圧着して、内層基板上に硬化性組成物膜を形成したのち、この硬化性組成物膜が形成された基板からポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がした。

【0080】

次いで、1-(2-アミノエチル)-2-メチルイミダゾール(AMZ)が0.3%になるように調整した水溶液に25℃で10分間浸漬させたのち、別の水槽に1分間浸漬する事を3回繰り返して水洗し、次いで、エアーナイフにて余分な溶液を除去したのち、これを170℃の窒素オープン中に60分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

この状態における電気絶縁層表面粗さを評価した結果を図4に示す。

【0081】

次いで、電気絶縁層を形成した基板の、電気絶縁層に、YAGレーザ第3高調波(THG)からなる紫外線を用いて、直径が例えば30μmの層間接続のためのピアホールを形成してピアホール付き多層基板を得た。

【0082】

次いで、このピアホール付き多層基板を過マンガン酸濃度80g/リットル、

水酸化ナトリウム濃度40g／リットルになるように調整した80℃の水溶液に5分間浸漬した。

【0083】

次いで、基板を水槽に1分間浸漬する事を2回繰り返し、更に別の25℃の水槽中で超音波を2分間照射することにより、基板を水洗したのち、硫酸ヒドロキシルアミン濃度20g／リットル、硫酸50g／リットルになるように調整した45℃の水溶液に、基板を5分間浸漬し、中和還元処理をした後、60℃で10分湯洗をした。

【0084】

次いで、湯洗後の多層基板をプリディップネオガントB（アトテック株式会社製商品名）が20ml／リットル、硫酸濃度1ml／リットルになるように調整したプリディップ溶液に25℃、1分間浸漬した後、アクチベーターネオガント834コンク（アトテック株式会社製商品名）30ml／リットル、ホウ酸濃度5g／リットル、水酸化ナトリウム濃度によりpH=11.0になるように調整した50℃のPd塩含有めっき触媒溶液に5分間浸漬した。

【0085】

次いで、上述と同じ方法で基板を水洗した後、リデューサーネオガントWA（アトテック株式会社製商品名）5ml／リットル、ホウ酸濃度25g／リットルになるように調整した溶液に30℃で、5分間、浸漬し、めっき触媒を還元処理した。

【0086】

こうして得られた多層基板を、金属Cuとして2.3g／リットル、EDTAを20g／リットル、ホルマリン1.0g／リットルを基本組成とし、水酸化ナトリウムにてpHを12.5に調整した無電解銅めっき液KC-500（ジャパンエナジー株式会社製商品名）からなる無電解めっき液に空気を吹き込みながら、温度60℃、15分間浸漬して無電解めっき処理して金属薄膜層を形成した。

【0087】

次いで、この無電解めっき処理により金属薄膜層が形成された多層基板を更に上述と同様に水洗した。

次いで、O P Cディフェンサー（奥野製薬株式会社製商品名）が8 m l／リットルになるよう調整した防錆溶液に25℃、1分間浸漬し、更に上述と同じ方法で水洗した後、乾燥し、防錆処理を施した。

【0088】

次いで、この防錆処理が施された多層基板表面に、市販の感光性レジストのドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に密着性評価用パターンに対応するパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。

【0089】

次いで、硫酸100 g／リットルの溶液に25℃で1分間浸漬させ防錆剤を除去したのち、レジストパターンをマスクとして選択的に電解銅めっきを施し、厚さが、例えば、18 μ mの電解銅めっき膜を形成させた。

【0090】

次いで、レジストパターンを剥離液にて剥離除去したのち、塩化第二銅と塩酸混合溶液によりエッチング処理を行うことにより、金属薄膜層の露出部を除去して電解銅めっき膜／金属薄膜層からなる配線パターン（導電体回路層）を形成し、次いで、更に170℃30分間オーブンにて加熱処理を施し、両面2層の配線パターン付き多層回路基板を得た。

得られた多層回路基板のめっき密着性の評価結果を図4に示す。

【0091】

この様に、本発明の実施例1においては、電気絶縁層15の表面の粗さ R_a が34 nmと非常に平坦であるにも拘わらず、金属に配位可能な化合物を含有する層の形成－高濃度・短時間の親水化処理－E D T Aタイプの無電解めっき処理を一連の工程として行っているので、実用上問題のない程度の密着強度593 g f/cmを得ることができた。

【0092】

次に、実施例2を説明するが、実施例1におけるAMZ処理における濃度を変えただけで、他の構成は上記の実施例1と全く同等であるの説明は簡単にする。
(実施例2)

実施例1と同様に硬化性組成物膜を形成した後、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がして、実施例1における1-(2-アミノエチル)-2-メチルイミダゾールが0.3%になるように調整した水溶液に25℃で10分間浸漬させる代わりに、1.0%になるように調整した水溶液に25℃で10分間浸漬させる以外は実施例1と同様に実施して、両面2層の配線パターン付き多層回路基板を得た。

【0093】

得られた多層回路基板のめっき密着性の評価結果を図4に示す。

この様に、本発明の実施例2においては、AMZの濃度を約3.3倍に高めたが、上記の実施例1とほぼ同様の574gf/cmの密着強度が得られた。

但し、AMZの濃度が高いので、電気絶縁層の表面粗さ R_a は増大した。

【0094】

(比較例1)

実施例1に示す方法と同様の方法で内層基板上に硬化性組成物膜を形成した後、前述の硬化性組成物が形成された基板からポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がした。ついで、これを170℃の窒素オーブン中で60分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

また、このときの電気絶縁層表面粗さを評価した結果を図4に示す。

【0095】

次いで、実施例1と同様の方法で両面2層の配線パターン付き多層回路基板を得、得られた多層回路基板のめっき密着性の評価を行った。

ピール強度の結果を図4に示す。

【0096】

この様に、比較例1においては、AMZ処理は行わず、親水化処理のみを行っているので、243gf/cm程度の密着強度しか得られず、この点からAMZ処理が必須であることが理解される。

【0097】

(参考例1)

実施例1に示す方法と同様の方法で内層基板上に電気絶縁層を形成したピアホ

ール付き多層基板にめっき触媒を施し、還元処理した多層基板を金属銅濃度 = 2.5 g / リットル、ロッセル塩 = 2.8 g / リットル、ホルマリン = 20 g / リットル、NaOH = 1.5 g / リットルからなる無電解銅めっき液に空気を吹き込みながら、めっき液温 36°C、15 分間浸漬して、多層基板上に金属薄膜層を形成した。

【0098】

以下の工程は実施例 1 と同様の処理方法にて両面 2 層の配線パターン付き多層回路基板を得、得られた多層回路基板のめっき密着性の評価を行った。

ピール強度の結果を図 4 に示す。

【0099】

この様に、参考例 1 においては、別の無電解めっき液を用いてめっきシード層を形成した結果、ピール強度は 189 g f / cm 程度であることが判った。

この点から、無電解めっき工程における無電解めっき液としては、EDTA 含有めっき液を用いることが有効であると理解される。

【0100】

以上、本発明の実施の形態を説明してきたが、本発明は実施の形態に記載された構成・条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。

例えば、上記の実施例においては、多層プリント配線基板の製造工程として説明しているが、多層プリント配線基板に限られるものではなく、プリント配線基板と半導体チップとの間に介在させるインターポーザにも適用されるものである。

【0101】

さらには、内層基板としては、半導体基板も含まれるものであり、半導体集積回路装置に多層配線構造にも適用されるものである。

即ち、近年、半導体装置の高集積化、或いは、高速化に伴って、半導体集積回路装置を構成する個々の素子はますます微細化され、それに伴って配線も高密度化、多層化、薄膜化するとともに、配線にかかる応力や配線に流す電流の密度はますます増加している。

【0102】

配線に高密度の電流を流すことによってエレクトロマイグレーションという配線の破断現象が発生するため、素子の微細化に伴って、より高密度の電流を流せる信頼性の高い配線材料が必要になっている。

【0103】

これまで、製造プロセスが簡単で低コストであるため、集積回路装置の配線材料としてはAlが用いられているが、微細化に伴う信号遅延の増大を抑制する必要があるため、電気抵抗率が $2.70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ のAlは必ずしも十分低抵抗ではないので、Alより電気抵抗率が小さく、且つ、エレクトロマイグレーション耐性がAlの約2倍であるCu（電気抵抗率： $1.55 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）の採用が検討されている。

【0104】

さらに、配線層の微細化・高密度配線化にともなって、信号遅延を低減するためには層間絶縁膜の低誘電率化が必須であるが、本発明の電気絶縁層を用いることによって層間絶縁膜の低誘電率化になるとともに、AZ処理-親水化処理-EDTA無電解めっき工程を伴ったCuめっき膜を用いることによって配線層の密着性を高めることができが可能になり、さらに、全体を 500°C 以下の低温工程で形成する際に優位な多層配線構造の形成方法となる。

【0105】

【発明の効果】

本発明によれば、電気絶縁層にめっきにより導体回路層を形成する際に、AZ処理-親水化処理-EDTA無電解めっき工程からなる一連の工程を行っているので、電気絶縁層の表面を粗化処理することなく、実用に耐え得る密着強度を実現することができ、それによって、GHzオーダーの高速伝送用の多層配線基板の実現が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の原理的構成を示すフロー図である。

【図2】

本発明の実施の形態の途中までの製造工程の説明図である。

【図3】

本発明の実施の形態の図2以降の製造工程の説明図である。

【図4】

本発明の各実施例、比較例、及び、参考例における密着強度及び表面粗さ R_a の説明図である。

【図5】

従来の多層回路基板の途中までの製造工程の説明図である。

【図6】

従来の多層回路基板の図5以降の製造工程の説明図である。

【図7】

従来の粗化処理に伴う問題点の説明図である。

【符号の説明】

- 1 1 内層基板
- 1 2 硬化性組成物膜
- 1 3 配位能含有化合物溶液
- 1 4 配位能含有化合物含浸層
- 1 5 電気絶縁層
- 1 6 金属に配位可能な化合物を含有する層
- 1 7 弱境界層
- 1 8 親水処理液
- 1 9 Pd-アミン錯体触媒
- 2 0 還元めっき触媒
- 2 1 EDTA含有めっき層
- 2 2 無電解銅めっき層
- 2 3 電解めっき層
- 3 1 両面銅張積層板
- 3 2 エポキシ樹脂層
- 3 3 膨潤層
- 3 4 凹凸

35 [(Pd)_m(Sn)_nC1⁻]

36 Pd触媒

37 無電解銅めっき層

38 電解銅めっき層

41 樹脂層

42 無電解銅めっき層

43 めっきレジストパターン

44 電解銅めっき層

45 配線

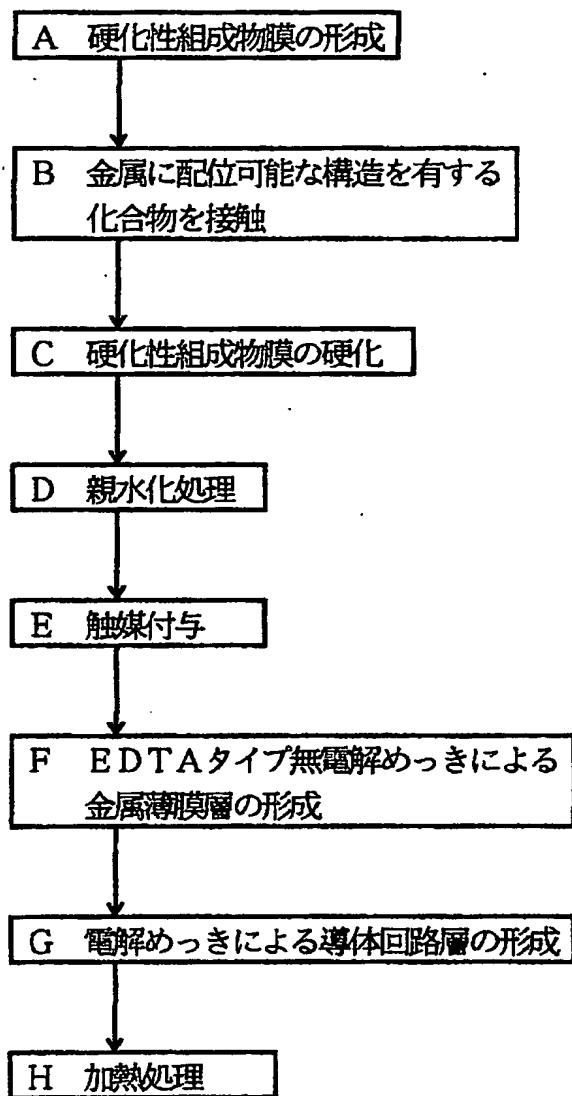
46 配線

47 配線

【書類名】 図面

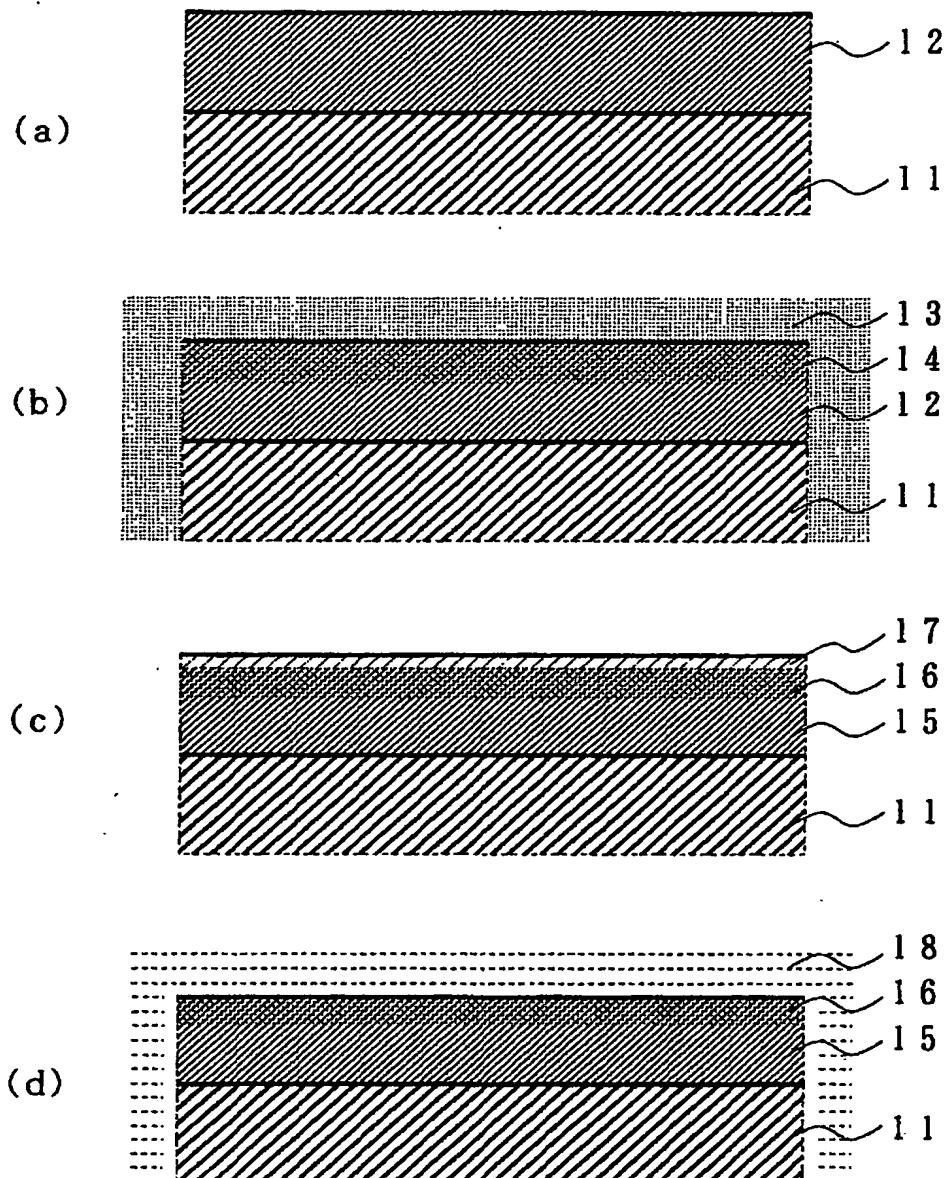
【図1】

本発明の原理的構成を示すフロー図



【図2】

本発明の実施の形態の途中までの製造工程の説明図

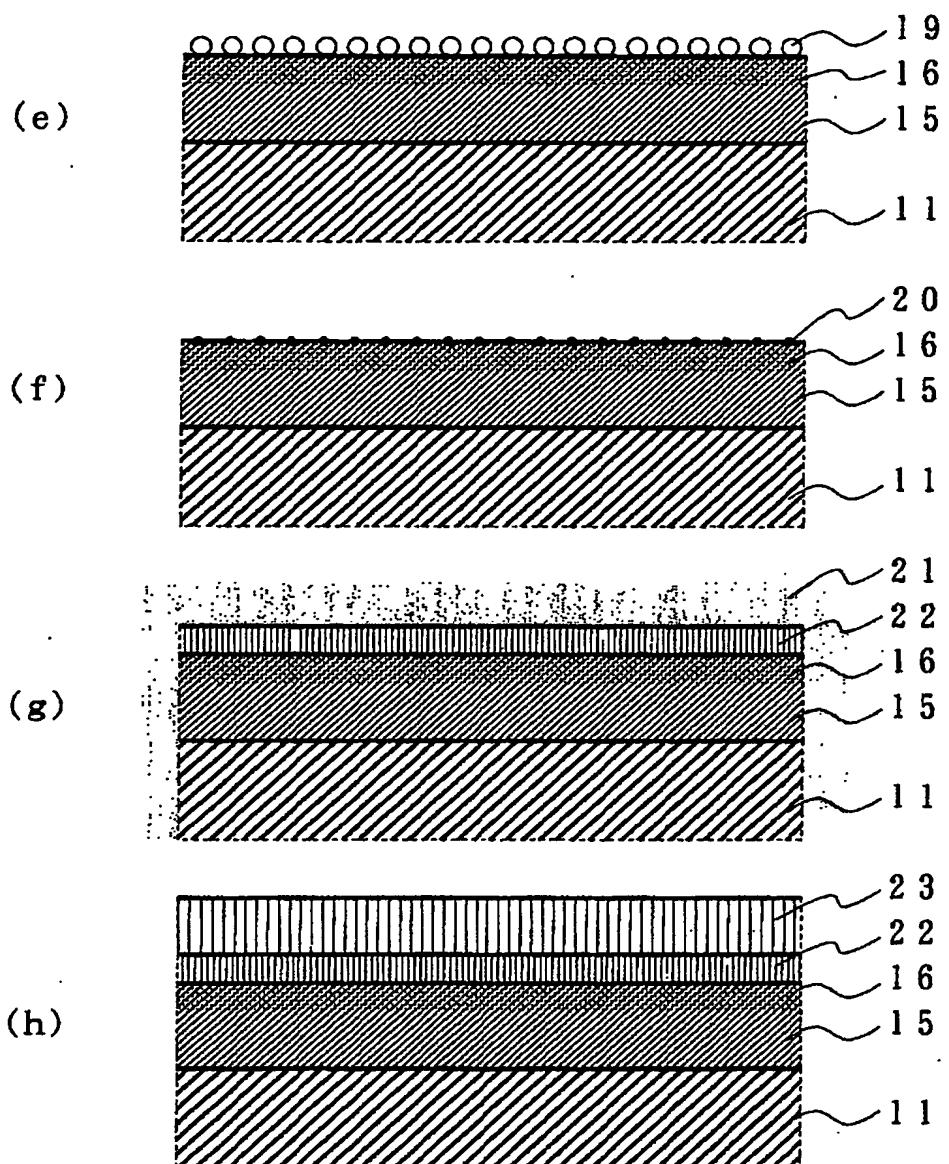


11: 内層基板
 12: 硬化性組成物膜
 13: 配位能含有化合物溶液
 14: 配位能化合物含浸層

15: 電気絶縁層
 16: 金属に配位可能な化合物を含有する層
 17: 弱境界層
 18: 親水処理液

【図3】

本発明の実施の形態の図2以降の製造工程の説明図



11: 内層基板

15: 電気絶縁層

16: 金属に配位可能な化合物を含有する層

19: Pd-アミン錯体触媒

20: 還元めっき触媒

21: EDTA含有めっき液

22: 無電解銅めっき層

23: 電解銅めっき層

【図4】

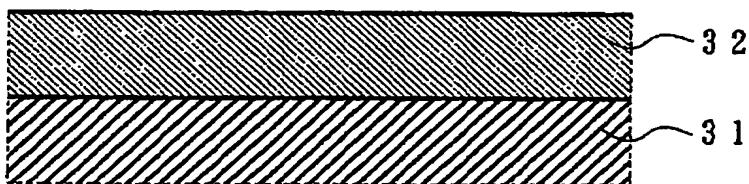
本発明の各実施例、比較例、及び、参考例
における密着強度及び表面粗さ R_a の説明図

	ピール強度 [gf/cm]	表面粗さ R_a [nm]
実施例1	593	34
実施例2	574	109
比較例1	243	14
参考例1	189	34

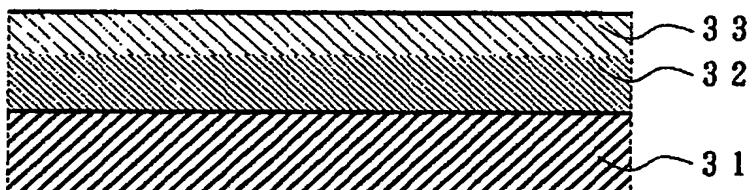
【図5】

従来の多層回路基板の途中までの製造工程の説明図

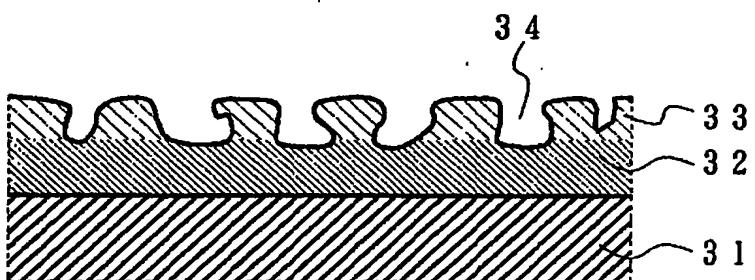
(a)



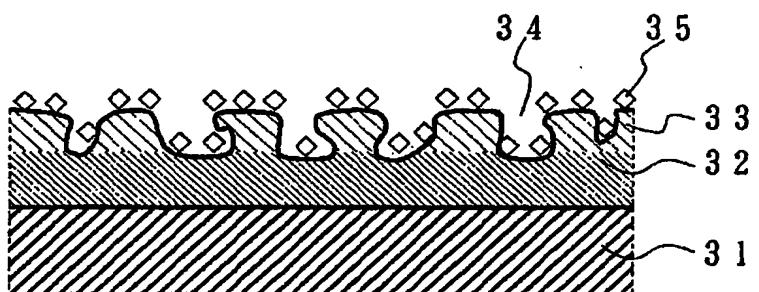
(b)



(c)



(d)



31:両面銅張積層板

34: 凸

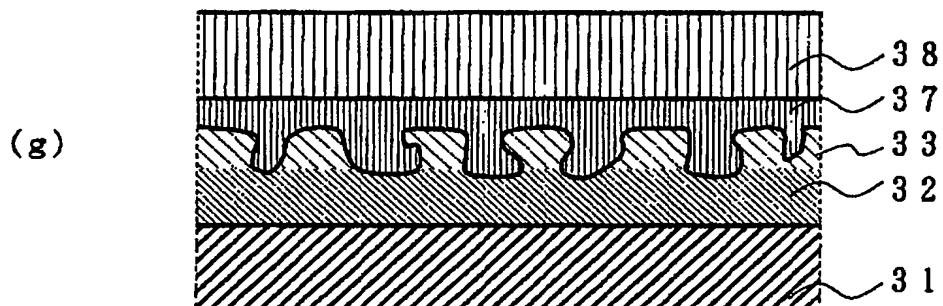
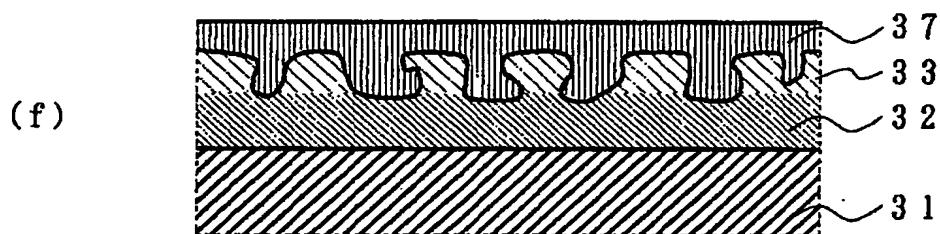
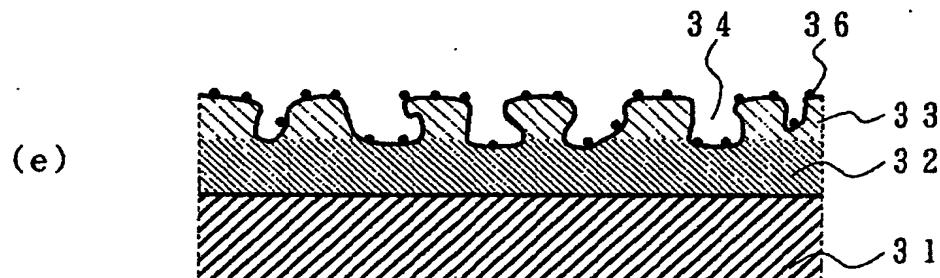
32:エポキシ樹脂層

35: $(Pd)_m (Sn)_n Cl^-$

33:膨潤層

【図6】

従来の多層回路基板の図5以降の製造工程の説明図



31:両面銅張積層板

36: Pd触媒

32:エポキシ樹脂層

37: 無電解銅めっき層

33:膨潤層

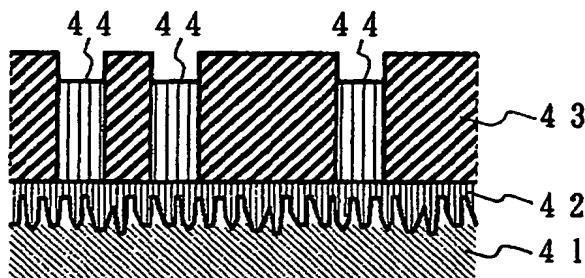
38: 電解銅めっき層

34:凹凸

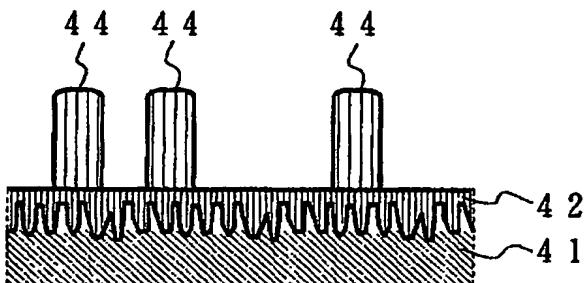
【図7】

従来の粗化処理に伴う問題点の説明図

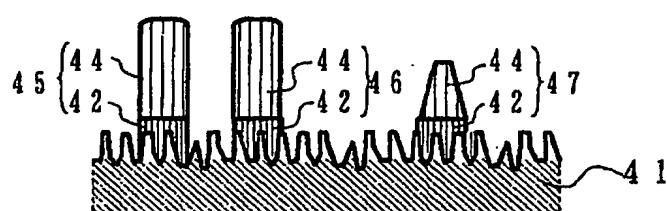
(a)



(b)



(c)



41: 樹脂層	45: 配線
42: 無電解銅めっき層	46: 配線
43: めっきレジストパターン	47: 配線
44: 電解銅めっき層	

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層回路構造の形成方法及び多層回路構造を有する基体に関し、電気絶縁層の表面を平坦にしたままで導電体回路層の密着性を向上する。

【解決手段】 内層基板の最外層に、絶縁性重合体と硬化剤とからなる硬化性組成物膜を形成した後、前記硬化性組成物膜表面に、金属に配位可能な構造を有する化合物を接触させ、次いで、当該硬化性組成物膜を硬化させて電気絶縁層を形成した後、得られた電気絶縁層の表面に親水化処理を行い、次いで、前記電気絶縁層の表面にエチレンジアミン四酢酸-銅錯体を用いて金属薄膜層を形成したのち、前記金属薄膜層を含む導電体回路層を形成する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名 科学技術振興事業団

出願人履歴情報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名 日本ゼオン株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000003193]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都台東区台東1丁目5番1号

氏 名 凸版印刷株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [598062952]

1. 変更年月日 1998年 5月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 熊本県熊本市上熊本2丁目9番9号
氏 名 緒方工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [501080321]

1. 変更年月日 2001年 2月 27日

[変更理由] 新規登録

住 所 熊本県熊本市長峰西1丁目4番15号
氏 名 株式会社熊防メタル

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.